

生物高分子液晶的新家族——甲壳素及其衍生物*

董炎明 袁 清

(厦门大学化学化工学院材料科学系, 厦门, 361005)

提要 讨论了生物高分子甲壳素及其衍生物形成液晶态的基本结构条件。简要介绍了为制备液晶性甲壳素衍生物所必须的一些主要的化学修饰途径。综述了十几年来甲壳素衍生物(主要是壳聚糖及其衍生物)液晶性的研究进展。介绍了甲壳素及其衍生物的液晶纺丝及其应用前景。指出甲壳素衍生物已成为纤维素之外生物高分子液晶的一个新的大家族。

关键词 甲壳素, 壳聚糖, 衍生物, 生物高分子, 高分子液晶, 溶致液晶, 胆甾相, 液晶纺丝

引言

不少生物高分子呈现胆甾型液晶相^[1]。其中最重要的有 RNA、DNA、多肽和纤维素及其衍生物。它们都有螺旋或双螺旋结构, 从而是刚性或半刚性棒状分子而能形成液晶态。植物细胞壁、节肢动物的甲壳、无脊椎动物的结缔组织、脊椎动物软骨、角质层、角膜晶体、海鞘、原生动物的鞭毛的染色体、细菌的核、某些病毒等均具有螺旋结构。可以说螺旋结构是生物结构中的一个共同构造, 而甲壳素就是其中的重要一员。

人们早已发现一些甲虫的外壳或翅膀的被膜能旋光, 能选择反射圆偏振光, 从而帮助它们确定飞行方向。这清楚地表明在甲壳等活体组织内存在胆甾相。1982 年, Ogura 等^[2]首次报道了壳聚糖(甲壳素的脱乙酰化产物)、羟丙基壳聚糖及羟丙基壳聚糖的醋酸酯具有液晶性。此后, 壳聚糖液晶有了进一步研究^[3~5]。Rout 等则报道了另外几类氮取代的壳聚糖衍生物的液晶性^[6~8]。近年来, 笔者合成了一系列甲壳素的衍生物和壳聚糖的衍生物, 都发现具有溶致液晶性, 不少还具有典型的胆甾相织构。可见, 甲壳素及其衍生物普遍具有液晶性, 已形成了生物高分子液晶的一个新的家族。

1 甲壳素的结构及形成液晶相的可能性

甲壳素又称为几丁质、甲壳质, 是许多低等动物, 特别是节肢动物如虾、蟹和昆虫等外壳的重要成分。同时也存在于低等植物如菌、藻类的细胞壁中。自然界每年的生物合成量约为 $(10^9 \sim 10^{11})$ t 之多, 是非常丰富的可再生资源^[9]。1811 年, Braconnot^[10] (法) 首先从菌类分离出甲壳素。1823 年, Odier^[11] (法) 发现在昆虫外壳中广泛存在甲壳素, 并将其命名为“Chitin”, 希腊语意为风浪。

甲壳素可命名为 (1, 4)-2-乙酰氨基-2-脱氧- β -D-葡聚糖, 是一种惰性多糖。由于分子中存在多种可形成氢键的基团, 因而存在微晶结构, 熔点高于分解温度, 不能熔融。甲壳素也难以溶解, 目前已知的溶剂有纯甲酸、甲磺酸、二氯乙



董炎明 1947 年 8 月生于福建漳州。1970 年北京大学化学系本科毕业, 1981 年北京化工学院高分子系硕士毕业。1987~1989 年英国剑桥大学访问学者和伯明翰大学荣誉研究员。现厦门大学材料科学系副教授, 从事高分子物理教学与科研。主要研究领域为高分子液晶态, 其他感兴趣的领域还有光散射、塑料改性和微胶囊化等。已发表论文 90 余篇。主编《高分子材料实用剖析技术》。

* 中国科学院纤维素化学开放研究实验室资助。

酸、六氟异丙醇、六氟丙酮,以及5%氯化锂/二甲基乙酰胺(或*N*-甲基-2-吡咯烷酮)、1,2-二氯乙烷/三氯乙酸(重量比6.5 : 3.6)等混合溶剂体系,而不溶于一般有机溶剂或酸、碱溶液。

甲壳素用浓碱脱去乙酰基可转变为壳聚糖(Chitosan)。壳聚糖能溶于许多酸或酸性溶液,所以应用范围大为增加。

从结构上(图1)看,甲壳素与纤维素极为相似,甲壳素可以看成是纤维素的衍生物,即2位碳上的羟基被乙酰氨基取代的产物。它们的结晶结构也很类似。表1比较了甲壳素、壳聚糖与纤维素的结晶参数。

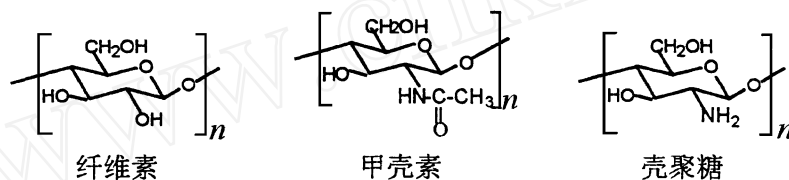


图1 甲壳素、壳聚糖与纤维素的化学结构

由于纤维素及其衍生物普遍呈现胆甾液晶相^[15~19],可以推断甲壳素及其衍生物也很可能具有类似的性质。

形成溶致性高分子液晶的临界浓度 C^* (体积百分比)可以用Flory半经验公式^[20]估算:

$$C^* = (8/x)(1 - 2/x)$$

式中 x 为分子的轴比(长度与半径之比),即 $x = 2q/d$

式中 q 为构象持续长度,表征分子的刚性, q 越大,分子刚性越大。 d 为分子直径。表2列出了壳聚糖和纤维素及其衍生物的构象持续长度实验值。由表可见,壳聚糖和纤维素及其衍生物都是半刚性链, q 值都比刚棒分子如聚谷氨酸苄酯(q 值约为200nm)小得多。但相比之下,壳聚糖的链刚性比纤维素及其衍生物大,应该有更大的形成液晶的倾向。另一方面,甲壳素分子链可以形成很强的分子内氢键^[21],如图2所示的两种分子内氢键严重限制了乙酰氨基、羟甲基和 β -(1,4)甙键的内旋转,使甲壳素的刚性比壳聚糖强。而壳聚糖的氨基能被氢质子化而失去形成氢键的能力,从而柔性相对增加^[22]。

在纤维素分子结构中,如果每个葡萄糖基都呈椅式构象,理应有更大的刚性。但实际上,偶尔有

表1 甲壳素、壳聚糖与纤维素的晶胞参数比较

材料	晶系	a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/^\circ$	晶胞中葡萄糖基数目 Z	链构象	文献
α -甲壳素	正交	0.476	1.030	1.885		4	沿 b 轴反平行排列	[12]
β -甲壳素	单斜	0.485	1.038	0.926	97.5	4	沿 b 轴平行排列	[13]
壳聚糖 ¹	单斜	0.837	1.030	1.164	99.2	4	沿 b 轴反平行排列	[4]
壳聚糖 ²	单斜	0.863	1.030	0.892	96.3	4	沿 b 轴反平行排列	[4]
壳聚糖 ³	单斜	0.867	1.024	0.892	92.6	4	沿 b 轴反平行排列	[4]
纤维素 I ⁴	单斜	0.820	1.03	0.79	83	4	沿 b 轴反平行排列	[14]
纤维素 II ⁵	单斜	0.793	1.034	0.918	117.3	4	沿 b 轴反平行排列	[14]

1. 从甲酸溶液制膜,膜浸入NaOH溶液凝固; 2. 从甲酸溶液沉淀,沉淀剂为NaOH溶液; 3. 从液晶态甲酸溶液制膜,膜浸入NaOH溶液凝固; 4. 天然纤维素; 5. 各种方法制备的再生纤维素的平均值。

表 2 壳聚糖与纤维素的构象持续长度比较

溶 液 体 系	q/nm	文 献
壳聚糖/0.1M HAc ~ 0.2M HAc	22	[23]
纤维素/DMAc + 5% LiCl	11	[24]
羟丙基纤维素/二氯乙酸	10	[25]
醋酸纤维素/二甲基乙酰胺	7	[25]

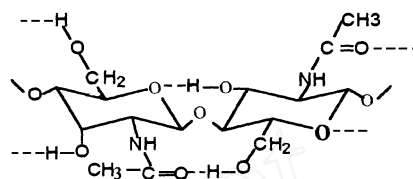


图 2 甲壳素的分子内氢键

一些单元采取了船式构象,从而使构象持续长度大为减少,成为半刚性链^[26]。壳聚糖的分子结构也应当有类似的情况。

2 甲壳素衍生物的合成

如同纤维素能通过化学改性而形成纤维素酯、纤维素醚等衍生物一样,甲壳素和壳聚糖也可以化学修饰而得到多种衍生物。由于比纤维素多了一种活性基团即氨基,因而衍生化反应的途径更加变化多端。其衍生物已形成了比纤维素衍生物更大的一个系列。甲壳素衍生物丰富的化学修饰途径为新的生物高分子液晶的合成创造了条件,同时对这一大类生物液晶高分子的研究将提供比纤维素液晶研究更多的液晶理论和实践方面的知识。

甲壳素和壳聚糖可能产生具液晶性产物的衍生化反应主要有以下几类。

2.1 酯化反应

其中,研究最多的是它的酰化反应,即以脂肪族或芳香族的酰基取代羟基上的氢。所得的产物在有机溶剂中的溶解性大为改善。

最主要的是羧酸化反应。Nishi 等报道了甲壳素在甲磺酸(或高氯酸)中进行的一系列酰化反应,包括甲酰化^[27]、乙酰化^[28]、丙酰化^[27]、丁酰化^[27]、苯甲酰化^[29]、对位取代的苯甲酰化^[30]等。反应试剂分别是过量的(摩尔比约 1:10)甲酸、乙酐、丙酐、丁酐和苯甲酰氯。甲磺酸既是酯化催化剂又是溶剂,反应在均相条件下进行,先在(0~5)℃下反应 2h,然后在-20℃下过夜,低温避免了分子链降解。反应首先在伯羟基上进行,接着在仲羟基。反应产物的取代度较高,最长达 1.9。Grant 等将此法用于壳聚糖的丁酰化和苯甲酰化^[31,32]。取代度达 1.7 左右。

此外,壳聚糖还可进行磺酸化^[33],或与无机酸形成硫酸酯、磷酸酯、硝酸酯和黄原酸酯^[34,35]。

2.2 醚化反应

甲壳素或壳聚糖的羟基都可与烃基化试剂反应生成醚。一般都是从碱甲壳素或碱壳聚糖出发制备的,将甲壳素/壳聚糖粉末加入到 42(wt)% 的 NaOH 溶液中,在室温下使其充分溶胀,然后于-20℃下静置过夜,就得到碱甲壳素/壳聚糖。醚化反应也大多在低温下进行,所用的烃基化试剂与相应的产物列于表 3。

2.3 N-衍生化反应

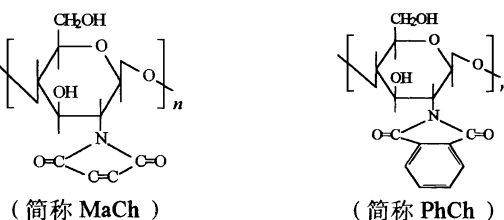
壳聚糖有活泼的-NH₂基团,其-OH在进行上述酯化、醚化反应时,有时-NH₂也会参加反应。要得到只有O上取代的衍生物,一个很好的方法是采用形成西佛碱的方法保护氨基^[43]。首先让壳聚糖在中性介质中与芳香醛或脂肪醛反应生成西佛碱,待O取代反应完成后,再用HCl脱掉醛基。壳聚糖西佛碱若用NaBH₃CN还原,还能得到N-烷基化壳聚糖^[44]。

由于壳聚糖的-NH₂上有两个活泼氢,除了会与普通羧酸酐反应而生成N-羧酰化壳聚糖外,还能与顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐等二酸酐反应生成特别的N-酰化产物(图 3)。

表3 甲壳素/壳聚糖的醚化反应的典型例子

烃基化试剂	反应条件	产 物	文献
硫酸二甲酯	低温	甲壳素/壳聚糖甲基醚	[35]
卤代烷	(12~ 14)	甲壳素烷基醚	[36]
卤代烷	40 , 4h	壳聚糖烷基醚	[37]
环氧乙烷	33 , 1.5h	羟乙基甲壳素	[38]
环氧丙烷	冰浴, 2h	羟丙基甲壳素	[39]
氯苄	(0~ 5) , 1h+ 室温 20h	苄基甲壳素	[29]
一氯乙酸 或 2-氯丙酸	室温, 72h	羧甲基甲壳素 或 1-羧乙基甲壳素	[40], [41]
丙烯腈	(12~ 14) , 18h	氰乙基甲壳素	[42]

N-乙酰化是一个重要的反应,因为它能将壳聚糖变为再生甲壳素。壳聚糖较易进行加工,将其制成膜或纤维后再酰化成再生甲壳素,是甲壳素成形的一个重要途径。用两倍体积的甲醇稀释壳聚糖的 2% 乙酸溶液,然后加入 3~ 5mol/葡胺糖残基的冰醋酸,室温放置 1h,氨基就被选择 *N*-乙酰化^[34]。

图3 两种二酸酐的 *N*-羧酰化壳聚糖

3 甲壳素衍生物的液晶性

1982 年 O gura^[2]报道了壳聚糖/10% 乙酸溶液(> 40(w t)%)具有典型胆甾相的指纹状织构,并指出羟丙基壳聚糖及其醋酸酯也有溶致液晶性,后者还出现热致液晶性,在 150 以上能观察到双折射。Sakurai 等^[3,4]进一步报道了从液晶溶液制备的壳聚糖薄膜和纤维中均能观察到典型取向液晶态的条带织构。

Rout^[6~ 8]研究了三种 *N*-邻苯二甲酰化壳聚糖系列衍生物,采用 DM F 预溶胀壳聚糖的方法提高了取代度。这三种衍生物均发现有溶致液晶性,其结构和临界浓度列于表 4。

表4 *N*-邻苯二甲酰化壳聚糖系列衍生物的结构和液晶性

名 称	缩 写	邻苯二甲酰化度		O 上其它 取代度	溶 剂	临界浓度 C_w^* (w/w)	螺旋性
		N 取代	O 取代				
邻苯二甲酰化壳聚糖	PhCh	0.93	0.52		DM SO	0.27	左旋
<i>N</i> -邻苯二甲酰- 3,6- <i>O</i> -乙酰壳聚糖	AcPhCh	0.93	0.52	1.50	DM SO 二氧六环	0.12 0.08	右旋 左旋
<i>N</i> -邻苯二甲酰-3,6- <i>O</i> - 丁基氨基甲酰壳聚糖	BuCaPhCh	0.93	0.52	1.52	DM SO	0.50	

Rout 的研究表明取代基或溶剂的改变均可能导致溶液手性的变化。取代增加一般来说会减少氢键,削弱了分子间相互作用而使临界浓度提高。但 AcPhCh 的情况有些特殊,其临界浓度反而比 PhCh 低,Rout 认为这是由于空间位阻维持了分子间的相互作用所致。

Rout^[7]还用 DSC 测定了不同浓度 AcPhCh-DM SO 溶液体系的各向异性-各向同性转变温度,并绘制了相图(图 4)。发现在浓度大于 14% 时观察到显著的凝胶化,在 DSC 曲线中出现台阶,相应

于从各向异性凝胶到各向同性凝胶的转变。液晶有序的形成快于凝胶的形成,与以往其它棒状高分子体系的结果相反。

近年来,笔者研究了羧酰化壳聚糖(包括乙酰化、丙酰化、丁酰化、己酰化和庚酰化壳聚糖)、苯甲酰化壳聚糖、氰乙基化壳聚糖和顺丁烯二酰化壳聚糖,均发现具有溶致液晶性。这些衍生物都有比壳聚糖好得多的溶解性,能溶于许多有机溶剂,从而使其溶致液晶性表现得更加充分。它们的临界性质及与其它典型溶致生物液晶高分子的比较列于表 5。由表可见这些壳聚糖衍生物的临界浓度普遍比纤维素衍生物低,这是由于它们的链刚性较大的缘故。较低的临界浓度对于这些衍生物的液晶纺丝、液晶成膜都是非常有利的。作者发现,主要为 O 取代的衍生物由于具有自由氨基,其临界浓度(体积百分比)几乎与溶剂酸性无关,这与纤维素衍生物的临界浓度(体积百分比)随溶剂酸性增加而降低有很大不同。壳聚糖本身也有类似的现象^[5]。用 DSC 对不同浓度丁酰化壳聚糖溶液的热致相转变的研究表明,浓度达 60(w t) % 后临界温度基本不再变化,稳定在 39 左右^[45]。

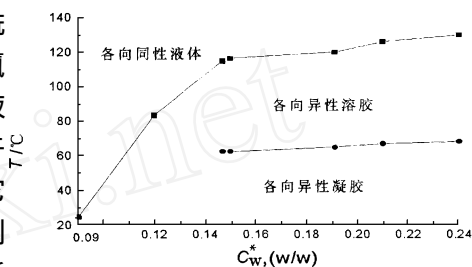


图 4 A cPhCh-DMAc 体系的相图

表 5 壳聚糖衍生物的临界浓度及与其它溶致生物液晶高分子的比较

高分子	结构特征	溶 剂	$C_v^* (v/v)$		参考文献
			计算值	实验值	
PBLG	分子量 220×10^3	间甲酚	0.081	0.078	[46]
	分子量 270×10^3	间甲酚	0.066	0.060	[46]
	分子量 340×10^3	间甲酚	0.053	0.046	[46]
壳聚糖		10% 乙酸	0.15	0.40	[2]
		二氯乙酸	0.15	0.08	[5]
丁酰化壳聚糖	主要为氧取代	三氟乙酸		0.17	[45]
		二氯乙酸		0.17	[45]
		丙烯酸		0.17	[45]
		乙酸		0.16	[45]
		二甲亚砜		0.08	未发表工作
苯甲酰化壳聚糖	主要为氧取代	三氟乙酸		0.23	待发表工作
		二氯乙酸		0.24	待发表工作
		丙烯酸		0.23	待发表工作
		乙酸		0.24	待发表工作
		二甲亚砜		0.25	待发表工作
氰乙基化壳聚糖	主要为氧取代	三氟乙酸		0.19	待发表工作
		二氯乙酸		0.20	待发表工作
		丙烯酸		0.20	待发表工作
		乙酸		0.20	待发表工作
顺丁烯二酰化壳聚糖	主要为氮取代	三氟乙酸		0.22	[47]
		二氯乙酸		0.16	[47]
邻苯二甲酰化壳聚糖	主要为氮取代	三氟乙酸		0.17	[48]
		二氯乙酸		0.30	[48]
纤维素		DMAc + 5% LiCl	0.20	0.06	[49]
羟丙基纤维素		DMAc	0.38	0.32, 0.35	[50], [51]
乙基纤维素		二氯乙酸	0.38	0.28	[51]
二醋酸纤维素		DMAc	0.41	0.33	[52]

大多数壳聚糖衍生物在偏光显微镜下都能观察到指纹状结构,说明呈胆甾相^[53, 54]。在溶液浇铸膜中,也能将这种指纹状结构“冻结”下来。用石膏一级红玻片测定这些衍生物的指纹状结构的光

学符号, 结果表明分子方向的折射率较大^[55]。壳聚糖衍生物的指纹状结构与纤维素衍生物的明显不同。前者常为孤立的一片片指纹状微区, 微区大小从几微米到几百微米不等, 微区间联系很少, 微区内层线很直(图 5a)。用激光小角光散射可以对准某一个较大的微区测定, 得到衍射斑点, 从而用类似光栅的公式计算胆甾相的螺距^[56]。

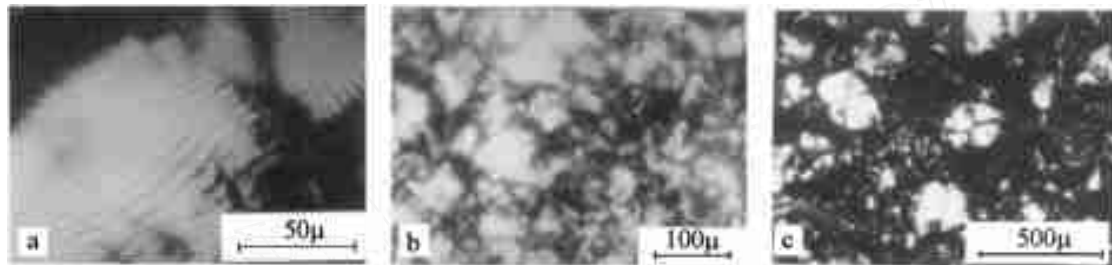


图 5 壳聚糖衍生物在溶液中所呈现的几种液晶态结构

(a) 50% 丁酰化壳聚糖/二甲亚砜; (b) 40% 苯甲酰化壳聚糖/二甲基乙酰胺; (c) 30% 丁酰化壳聚糖/二氯乙酸

另一种常见的结构是交替偏振场结构(图 5b), 即当旋转偏振片时, 双折射亮区与暗区交替变化。有时能在这种结构中观察到少数指纹状微区。当处于液晶/各向同性两相共存浓度时, 有些衍生物还呈现滴状结构(图 5c)。

以上所述, 研究都集中在壳聚糖及其衍生物上, 对甲壳素本身的液晶性及对甲壳素经化学修饰得到的产物的液晶性鲜见报道。笔者已观察到从某些品种的虾、蟹得到的甲壳素在二氯乙酸中的临界浓度比壳聚糖低, 当分子量较高时甚至在浓度 1 (w t) % 还观察到指纹状结构, 表明其刚性相当大。图 6a 为甲壳素的指纹状微区结构, 与壳聚糖很相似, 在指纹微区内层线非常直(图 6b)。甲壳素的羧酰化(乙酰化、丙酰化、丁酰化、己酰化)产物也都具有溶致液晶性(图 6c), 且在受剪切力后能够呈现典型的条带结构(图 6d)。进一步详细内容将另文报道。

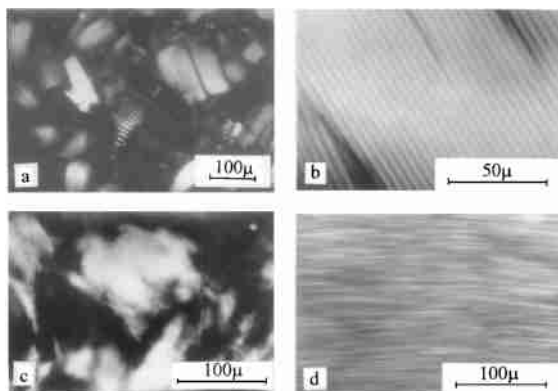


图 6 甲壳素及其衍生物在溶液中所呈现的几种液晶态结构

(a) 与 (b) 8% 甲壳素/二氯乙酸; (c) 25% 乙酰化甲壳素/二氯乙酸; (d) 40% 丙酰化甲壳素/二氯乙酸

4 壳聚糖的液晶纺丝

甲壳素作为天然高分子, 具有生物活性、生物相容性和生物可降解性, 无毒(LD_{50} 16g/kg 体重), 而且可以成膜或成纤, 因而在医用材料方面有广泛的应用。甲壳素经湿纺可用作自吸收外科手术缝合线。由于甲壳素酶解后可被人体组织吸收, 病人无须忍受拆线的痛苦。若编织成纱布、绷带或制成不织布等, 可用作创伤的被复材料, 能抗菌、防臭、镇痛、止血, 具有促进伤口愈合的作用^[57, 58]。另一方面, 壳聚糖在这方面的应用也正在研究中。

甲壳素可采用与粘胶纤维类似的方法进行湿纺, 即将甲壳素溶胀于 40 (w t) % NaOH 溶液中制成碱甲壳素, 再与 CS_2 反应形成甲壳素黄酸盐, 然后在硫酸(10%)、硫酸钠(25%)和硫酸锌(1%)的凝固浴中纺丝^[59]。也可以甲酸为溶剂, 通过反复冷冻和解冻的方法减少分子间作用力而使甲壳素

充分溶解,再以醋酸乙酯、异丙醚或丙酮与乙醇或水的混合液为凝固液纺丝^[60]。

壳聚糖则可以用乙酸为溶剂(可加些尿素破坏分子间氢键以降低粘度),以 10%NaOH/乙醇混合溶液或铜氨溶液为凝固液湿纺^[61]。

普通湿法纺丝的甲壳素、壳聚糖的断裂强度较低,尤其是湿态,强度相当低(见表 6)。虽然有报道经表氯醇交联,强度可提高一些,但改善机械性能的最有效途径当属液晶纺丝。

表 6 湿纺甲壳素、壳聚糖纤维的力学性质

纤维名称	纺丝液的溶剂	断裂强度(cN/dtex)		断裂伸长率/%		参考文献
		干态	湿态	干态	湿态	
甲壳素	NaOH + CS ₂	1~1.69	0.02~0.24	3.9~11.2	2.2~10.9	[59]
甲壳素	甲酸	0.76~1.77	0.16~0.30	2.7~4.3	6.8~13.0	[60]
壳聚糖	乙酸	1.9~2.8		11.6~12.7		[61]
壳聚糖	乙酸	1.51	0.76	10.4	15.0	[62]
壳聚糖 ^a	乙酸	1.38~1.62	0.40~1.28	8.7~10.6	22~42	[63]

a 纤维经表氯醇交联。

甲壳素的液晶纺丝尚未见报道。壳聚糖可按下法液晶纺丝^[4]。首先将壳聚糖溶于甲酸,配成 5(wt)% 溶液,按着蒸发溶剂约 10 天,以使浓度成为 35% 进入液晶态。以甲醇和 2%NaOH 溶液的混合液(4:1)为凝固液(25℃),干喷湿纺,喷嘴口距凝固液面 5cm。所纺纤维的大角 X 光散射图中赤道线上 8.7 和 20.6° 有两个锐的衍射点,偏光显微镜观察到纤维内有典型的取向液晶态织构——条带织构,分子光轴与纤维轴的夹角约为 11°;这些都表明有高度取向。断裂强度达到 4.2cN/dtex,为普通湿纺纤维的两倍以上,可与粘胶、棉、丝等天然纤维相比(表 7)。它的应力应变特性与普通湿纺纤维也有很大区别,后者的应力超过屈服点(1% 左右)后变化不大,而前者则以 1% 为拐点,超过 1% 后应力急剧增加(图 7)。

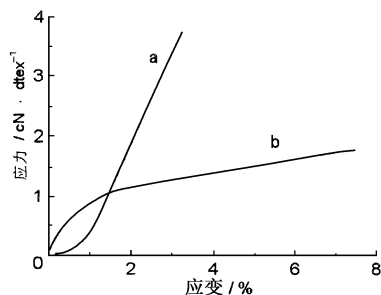


图 7 壳聚糖纤维的应力-应变曲线
(a) 液晶纺丝; (b) 普通湿纺

表 7 液晶纺丝壳聚糖纤维与其他纤维机械性质的比较

纤维名称	断裂强度(cN/dtex)		断裂伸长率/%		参考文献
	干态	湿态	干态	湿态	
壳聚糖(液晶纺丝)	4.2		3.3		[4]
粘胶	1.9~2.6		18~24		[64]
棉	3.3~5.4	3.7~7.1	3~7		[64]
蚕丝	3.3~4.4	2.3~3.1	15~25	27~33	[64]
聚丙烯腈	2.8~5.6	2.2~5.0	25~50	25~60	[64]
尼龙 6	5.3~7.1	4.7~6.6	28~45	36~52	[64]

其实生物高分子的液晶纺丝最典型的例子当数司空见惯的家蚕吐丝了。据称在蚕的丝腺中含浓度为 30% 的丝朊溶液,此浓度下丝朊处于向列液晶态,因而吐出来的丝呈高度取向的纤维状构造^[65]。但作为生物高分子的液晶纺丝再生纤维,壳聚糖则是第一个。对甲壳素及其衍生物液晶纺丝的研究将开拓一类新的高强度生物高分子纤维,为天然高分子的材料化做出重要贡献。

5 展望

由于甲壳素的巨大蕴藏量和衍生途径的多样性,甲壳素及其衍生物已成为纤维素之外的另一

大类生物液晶高分子。但与它的重要性相比,迄今有关甲壳素及其衍生物的液晶行为的研究还太少,国内的研究则刚刚起步。对甲壳素及其衍生物液晶的进一步广泛深入的基础研究显然是十分必要的,因为它既有与纤维素相似又有与纤维素不同的许多特性,对它的液晶相的形成条件、结构影响因素、临界行为、织构等各方面的全面研究将有助于更完整地认识高分子特殊的凝聚态——液晶态。

关于甲壳素及其衍生物的材料化虽然国内外已有许多工作,但其应用开发工作还任重道远。其中利用其液晶性的应用开发研究有着十分诱人的前景。除了液晶纺丝外,液晶膜在分离等方面的应用颇具潜力。对甲壳素衍生物胆甾相的光学活性的研究也将为其在光学材料方面的应用奠定基础。将甲壳素的生物活性、生物相容性、生物可降解性与液晶的高取向高强度、胆甾相旋光性、渗透选择性等结合起来,势必产生出许多新的功能材料。

6 参考文献

- 1 周其风,王新久 液晶高分子,北京:科学出版社,1994,237
- 2 Ogura K, Kanamoto T, Sannan T, et al Chitin Chitosan Proceeding Int Conf 2nd, 1982, 39
- 3 Sakurai K, Takahashi T. 纤维学会志, 1988, 93(3): 147
- 4 Sakurai K, Miyata M, Takahashi T. 纤维学会志, 1990, 46(2): 79
- 5 董炎明, 张景 高等学校化学学报, 1996, 17(6): 973
- 6 Rout D K, Pulapura S K, Gross R A. Macromolecules, 1993, 26(22): 5999
- 7 Rout D K, Pulapura S K, Gross R A. Macromolecules, 1993, 26(22): 6007
- 8 Rout D K, Baman S P, Pulapura S K, et al Macromolecules, 1994, 27(11): 2945
- 9 严俊 化学通报, 1984, (11): 26
- 10 Braconnot H. Ann Chim Phys, 1811, 79: 269
- 11 Odier A. Mem Soc Hist Nat Paris, 1823, 1: 29
- 12 Cavistom D. J Bioch Cytol, 1957, 3: 669
- 13 Blackwell J, Parker K D, Rusall K M. J Mol Biol, 1967, 28: 383
- 14 高洁, 汤烈贵 纤维素科学, 北京: 科学出版社, 1996, 41
- 15 Werbowyj R S, Gray D G. Mol Liq Cryst, 1976, 34(Letters): 97
- 16 Werbowyj R S, Gray D G. Macromolecules, 1980, 13: 69
- 17 Onogi Y, White J L, Fellers J F. J Polym Sci Polym Phys, 1980, 18: 663
- 18 Aharoni S. Mol Liq Cryst, 1980, 36(Letters): 237
- 19 Bheda J, Fellers J F, White J L. Cell Polym Sci, 1980, 258: 1335
- 20 Flory P J. Proc R Soc Lond Ser A, 1956, 234(60): 73
- 21 Minke R, Blackwell J. J Mol Biol, 1978, 120: 167
- 22 王伟, 薄淑琴, 秦汶 中国科学B 辑, 1990, (11): 1126
- 23 Terbojevich M, Cosani A, Conio G, et al Carbohydr Res, 1991, 209: 251
- 24 Bianchi E, Ciferri A, Conio G, et al Macromolecules, 1985, 18: 646
- 25 Bianchi E, Ciferri A, Conio G, et al Macromolecules, 1986, 19: 630
- 26 Noel C, Navard P. Prog Polym Sci, 1991, 16: 55
- 27 Kaifu K, Nishi N, Komai T, et al Polym J, 1981, 13(3): 241
- 28 Nishi N, Noguchi J, Tokura S, et al Polym J, 1979, 11(1): 27
- 29 Somorin O, Nishi N, Tokura S, et al Polym J, 1979, 11(5): 391
- 30 Nishi N, Ohnuma H, Nishimura S, et al Polym J, 1982, 14(11): 919
- 31 Grant S, Blair H S, McKay G. Makromol Chem, 1989, 190: 2279
- 32 Grant S, Blair H S, McKay G. Polymer Communications, 1988, 29: 342
- 33 Nishimura S, Kohgo O, Kurita K. Chem Lett, 1990: 243

- 34 平野茂博 化学, 1988, (3): 155
- 35 蒋挺大 甲壳素, 北京: 中国环境科学出版社, 1994, 117
- 36 Tokura S, Yoshida J, Nishi N, et al Polym J, 1982, 14(7): 527
- 37 王爱勤, 俞肾达 功能高分子学报, 1998, 11(1): 81
- 38 包光迪 甲壳质的利用, 北京: 科技卫生出版社, 1958, 36
- 39 Kim S S, Kim S J, Moon Y D. Polymer, 1994, 35(15): 3212
- 40 Tokura S, Nishi N, Tsutsumi A, et al Polym J, 1983, 15: 485
- 41 Shigemasa Y, Ishida A, Sashwa H, et al Chemistry Letters, 1995, 623
- 42 Tokura S, Nishi N, Nishimura S Polym J, 1983, 15(7): 553
- 43 Kim J H, Lee Y M. Polymer, 1993, 34(9): 1952
- 44 Muzzarelli R A A, Tanfani F. Carbohydr Polym, 1985, 5: 297
- 45 董炎明, 李志强 高分子学报, 1998, (3): 282
- 46 Hemans J. J Colloid Sci, 1962, 17: 638
- 47 董炎明, 李志强 化学通报, 1998, (6): 39
- 48 董炎明, 李志强 天然产物研究与开发, 1998, 10(2): 41
- 49 Bianchi E, Ciferri A, Conio G, et al Macromolecules, 1985, 18: 646
- 50 Conio G, Bianchi E, Ciferri A, et al Macromolecules, 1983, 16: 1264
- 51 Bheda J, Fellers J F, White J L. Coll Polym Sci, 1980, 258: 1335
- 52 Conio G, Bianchi E, Ciferri A, et al Macromolecules, 1986, 19: 630
- 53 董炎明, 李志强, 郭榕 高等学校化学学报, 1998, 19(1): 161
- 54 董炎明, 李志强 功能高分子学报, 1998, 11(1): 87
- 55 董炎明, 李志强 广州化学, 1997, (4): 24
- 56 Dong Y, Li Z, Polym J, 1998, 30(3): 272
- 57 细川纯, 西山昌史 高分子, 1990, 39(4): 276
- 58 筏羲人 高分子, 1987, 36(6): 422
- 59 野口顺藏, 和田理, 濑尾宽, et al 高分子化学, 1973, 30(338): 320
- 60 Tokura S, Nishi N, Noguchi J. Polym J, 1979, 11(10): 781
- 61 莫秀梅, 周涵新, 孙桐 中国纺织大学学报, 1993, 19(6): 90
- 62 白井汪芳, 小山俊树, 户仓清一 高分子加工, 1994, 43(12): 2
- 63 Wei Y C, Hudson S M, Mayer J M, et al J Polym Sci, Polym Chem, 1992, 30: 2187
- 64 中国化纤总公司 化学纤维及原料实用手册, 北京: 中国纺织出版社, 1996, 404
- 65 饭冢英策 高分子, 1987, 36(2): 94

A Novel Family of Liquid Crystalline Biological Macromolecules ——Chitin and Its Derivatives

Dong Yanming, Yuan Qing

(Department of Materials Science, Xiamen University, Xiamen 361005)

Summary The fundamental structural conditions for the biological macromolecules, chitin and its derivatives to form liquid crystalline phase are discussed. Some chemical modification methods necessary for preparation of chitin derivatives bearing liquid crystalline behaviors are briefly summarized. The studies on the liquid crystalline behaviors of chitin derivatives (mainly of

(下转第 33 页)